

**Strukturviskose, wässrige Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, strukturviskose, wässrige  
5 Dispersionen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues  
Verfahren zu Herstellung von strukturviskosen, wässrigen Dispersionen.  
Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen,  
strukturviskosen, wässrigen Dispersionen und der mit Hilfe des neuen  
Verfahrens hergestellten strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als  
10 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für das Lackieren,  
Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und  
Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln,  
industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen  
Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und  
15 Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Strukturviskose, wässrige Dispersionen, die feste und/oder hochviskose,  
unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile  
Partikel (A) in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) enthalten, sind  
20 beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 100 27 292 A  
1 oder DE 101 35 997 A 1 bekannt (vgl. hierzu insbesondere DE 100 27  
292 A 1, Seite 2, Abs. [0013] bis Seite 3, Abs. [0019], oder DE 101 35  
997, Seite 4, Absätze [0034] bis [0041]). Die strukturviskosen, wässrigen  
Dispersionen werden auch als Pulverslurries bezeichnet. Sie können  
25 hervorragend als Beschichtungsstoffe, Klebstoff und Dichtungsmassen,  
insbesondere als Beschichtungsstoffe, speziell als Pulverslurry-Klarlacke,  
verwendet werden. Sie können wie Flüssiglacke durch Spritzapplikation  
appliziert werden. Das Trocknungs- und Härtungsverhalten der  
resultierenden Schichten gleicht dagegen Pulverlackschichten, d. h., dass  
30 die Verfilmung und die Härtung in zwei diskreten Stufen erfolgen. Nicht

zuletzt werden wie bei den Pulverlacken bei der Applikation, der Verfilmung und der Härtung keine flüchtigen organischen Lösemittel freigesetzt. Kurz gesagt, vereinen die Pulverslurries wesentliche Vorteile von Flüssiglacken und Pulverlacken, was sie besonders vorteilhaft macht.

5

Die Pulverslurries können je nach der Glasübergangstemperatur ihrer dimensionsstabilen Partikel (B) sowohl pulverförmig als auch verfilmt vortrocknen.

- 10 Beispielsweise wird durch die Verwendung von UV-stabilen, blockierten, aliphatischen Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel (vgl. beispielsweise die deutsche Patentanmeldung DE 101 35 997 A 1) die Glasübergangstemperatur der dimensionsstabilen Partikel (B) abgesenkt. Die betreffenden Pulverslurries trocknen daher manchmal nicht mehr
- 15 pulverförmig, sondern partiell verfilmt vor. Als Folge davon kann die Kochergrenze in den appliziert Schichten unter ein vom Kunden toleriertes Maß absinken, weil schon bei vergleichsweise geringen Schichtdicken Wasserdampfblasen im Film eingeschlossen werden können. Bei der Härtung, insbesondere der thermischen Härtung, wird in solchen Fällen
- 20 das eingeschlossene Wasser verspätet abgegeben und führt dann zu Kochen und andere Oberflächenstörungen. Allerdings haben die aus diesen Pulverslurries hergestellten Klarlackierungen eine hohe Stabilität gegenüber dem Weißanlaufen, d. h. der Weißverfärbung der Klarlackierungen nach der Belastung mit Feuchtigkeit.

25

- Um das Problem der Verfilmung bei der Vortrocknung zu vermeiden, können an Stelle der blockierten, aliphatischen Polyisocyanate blockierte, cycloaliphatische Polyisocyanate eingesetzt werden, die die Glasübergangstemperatur der dimensionsstabilen Partikel erhöhen (vgl.
- 30 die deutsche Patentanmeldung DE 198 41 842 A 1). Die betreffenden

Pulverslurries trocknen dann regelmäßig pulverförmig auf, sodass die Bildung von Kochern bei der Härtung der betreffenden applizierten Schichten vermieden wird. Allerdings laufen die resultierenden Klarlackierungen nach der Belastung mit Feuchtigkeit manchmal weiß an.

5

Beide Probleme können vermieden werden, indem man blockierte, aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate in einem ausgewogenen Mengenverhältnis verwendet (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 100 40 223 A 1). Die Chemikalienbeständigkeit der

- 10 aus den betreffenden Pulverslurries hergestellten Klarlackierungen kann aber nur dadurch gesteigert werden, dass das Mengenverhältnis von blockiertem, cycloaliphatischem Polyisocyanat zu blockiertem, aliphatischem Polyisocyanat erhöht wird. Dann kommt es aber bei den aus den betreffenden Pulverslurries hergestellten Klarlackierungen wieder  
15 vermehrt zu Weißanlaufen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, strukturviskose, wässrige Dispersionen, die feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A) in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) enthalten (Pulverslurries), insbesondere Pulverslurry-Klarlacke, bereitzustellen, die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die nach der Applikation, der Vortrocknung und der Härtung, insbesondere der thermischen Härtung, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere Beschichtungen, speziell Klarlackierungen, liefern, die frei von Oberflächenstörungen, insbesondere frei von Kochern, sind, kein Weißanlaufen nach der Belastung mit Feuchtigkeit mehr zeigen und eine erhöhte Chemikalienstabilität haben. Die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen sollen in einfacher Weise auf der Basis bekannter strukturviskoser, wässriger Dispersionen herstellbar sein und, was die  
30

sonstigen anwendungstechnischen Eigenschaften betrifft, diesen gleichwertig sein oder sie sogar übertreffen.

Dem gemäß wurden die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen 5 gefunden, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A), die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) dispergiert sind, wobei die Dispersionen mindestens ein festes Polyurethanpolyol (C) mit cycloaliphatischen Struktureinheiten und einer Glasübergangstemperatur 10  $> 15^{\circ}\text{C}$  enthalten.

Im Folgenden werden die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als »erfindungsgemäße Dispersionen«, bezeichnet.

15 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen die Nachteile des Standes der Technik 20 nicht mehr länger aufwiesen, sondern nach der Applikation, der Vortrocknung und der Härtung, insbesondere der thermischen Härtung, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere Beschichtungen, speziell Klarlackierungen, lieferten die frei von Oberflächenstörungen, insbesondere frei von Kochern, waren, kein 25 Weißanlaufen nach der Belastung mit Feuchtigkeit mehr zeigten und eine erhöhte Chemikalienstabilität hatten. Die erfindungsgemäßen Dispersionen waren außerdem in einfacher Weise auf der Basis bekannter strukturviskoser, wässriger Dispersionen herstellbar und waren, was die sonstigen anwendungstechnischen Eigenschaften betraf, diesen 30 gleichwertig oder übertrafen sie sogar.

Der erfindungswesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßigen Dispersionen ist mindestens ein, insbesondere ein, festes, insbesondere bei Raumtemperatur (23 °C) festes, Polyurethanpolyol (C) mit 5 cycloaliphatischen Struktureinheiten und einer Glasübergangstemperatur > 15 °C, bevorzugt > 30 °C und insbesondere > 40 °C.

Das feste Polyurethanpolyol (C) enthält vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei, besonders bevorzugt mindestens vier und 10 insbesondere mindestens fünf cycloaliphatische Struktureinheiten.

Das feste Polyurethanpolyol (C) kann mehr als zwei Hydroxylgruppen enthalten. Vorzugsweise enthält es zwei Hydroxylgruppen, d. h. das feste Polyurethanpolyol (C) ist ein Diol. Es kann verzweigt, sternförmig, 15 kammförmig oder linear sein. Vorzugsweise ist es linear. Vorzugsweise sind die Hydroxylgruppen terminale Hydroxylgruppen.

Vorzugsweise sind die cycloaliphatische Struktureinheiten Cycloalkandiyl-Reste, insbesondere mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise 20 werden die Cycloalkandiyl-Reste aus der Gruppe, bestehend aus Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopantan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4- 25 Dicyclohexylhexan-4,4"-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, ausgewählt.

Das feste Polyurethanpolyol (C) kann flexibilisierende Struktureinheiten, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren 30 Glasübergangstemperatur Tg erniedrigen, in untergeordneten Mengen

enthalten. »Untergeordnete Mengen« bedeutet, dass die flexibilisierenden Struktureinheiten in einer solchen Menge vorhanden sind, dass die Glasübergangstemperatur des betreffenden Polyurethans (C) nicht unter 15 °C, vorzugsweise nicht unter 30 °C und insbesondere nicht unter 40 °C 5 absinkt. Beispiele geeigneter flexibilisierender Struktureinheiten sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 101 29 970 A 1, Seite 8, Abs. [0064], bis Seite 9, Abs. [0072], bekannt.

Vorzugsweise ist das feste Polyurethanpolyol (C) im Wesentlichen oder 10 völlig frei von aromatischen Struktureinheiten. »Im Wesentlichen freik« bedeutet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) aromatische Struktureinheiten in einer Menge enthält, die die anwendungstechnischen Eigenschaften nicht prägen, insbesondere die UV-Stabilität des Polyurethanpolyols (C) nicht nachteilig beeinflussen.

15 Vorzugsweise ist das feste Polyurethanpolyol (C) hydrophob, d. h., es hat die Neigung, in einem flüssigen Zweiphasensystem aus einer unpolaren „organischen Phase und einer wässrigen Phase die wässrige Phase zu verlassen und sich überwiegend in der organischen Phase anzusammeln.  
20 Bevorzugt enthält das feste Polyurethanpolyol (C) daher auch keine oder nur eine kleine Anzahl von seitenständigen, hydrophilen, funktionellen Gruppen, wie (potenziell) ionische Gruppe oder Poly(oxyalkylen)gruppen.

Das feste Polyurethanpolyol (C) kann mit Hilfe der üblichen und 25 bekannten Verfahren der Polyurethanchemie hergestellt werden. Vorzugsweise wird es aus Polyisocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten, insbesondere cycloaliphatischen Diisocyanaten, und Polyolen, vorzugsweise Diolen, insbesondere cycloaliphatischen Diolen, in Lösung in organischer Lösung hergestellt.

30

Insbesondere werden cycloaliphatische Diisocyanate und/oder cycloaliphatische Diole verwendet, die die vorstehend beschriebenen cycloaliphatischen Struktureinheiten enthalten.

- 5 Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-
- 10 Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-
- 15 Diisocyanatocyclohexan oder Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat (H12-MDI), insbesondere Isophorondiisocyanat und H12-MDI.

- Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diole sind Cyclobutan-1,3-diol, Cyclopantan-1,3-diol, Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol, Cycloheptan-1,4-diol, Norboman-1,4-diol, Adamantan-1,5-diol, Decalin-diol, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diol, 1-Methylcyclohexan-2,6-diol, Cyclohexandimethanol, Dicyclohexylmethan-4,4'-diol, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diol oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diol, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diol oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diol.

- 25 Für die Herstellung des festen Polyurethanpolyols (C) können noch aliphatische Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, und/oder Polyole, insbesondere Diole, die die vorstehend beschriebenen flexibilisierenden Struktureinheiten enthalten, in im vorstehend Sinne untergeordneten Mengen eingesetzt werden. Sie werden beispielsweise in

der deutschen Patentanmeldung DE 101 29 970 A 1, Seite 9, Abs. [0074], und der die Seiten 10 und 11 übergreifende Abs. [0098], beschrieben.

Vorzugsweise enthält die organische Lösung mindestens ein inertes,  
5 vorzugsweise niedrig siedendes, organisches Lösungsmittel, das unter den Bedingungen der Herstellung des festen Polyurethans (C) weder mit den Polyisocyanaten noch mit den Polyolen reagiert. Beispiele geeigneter organischer Lösemittel sind aus dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W.  
10 Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, bekannt.

Das Molverhältnis von Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten, zu Polyolen, insbesondere Diolen, kann breit variieren. Wesentlich ist, dass die Polyole in Überschuss eingesetzt werden, sodass Hydroxylgruppen-  
15 terminierte Polyurethan (C) gebildet werden. Vorzugsweise wird das Molverhältnis so gewählt, dass das Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen bei 1,1 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 1,3 : 1 bis 1,6 : 1 liegt.

Vorzugsweise wird die Umsetzung der Polyisocyanate, insbesondere der  
20 Diisocyanate, mit den Polyolen insbesondere den Diolen, in der Gegenwart üblicher und bekannter Katalysatoren, insbesondere zinnhaltiger Katalysatoren wie Dibutylzinnndilaurat, durchgeführt.

Das feste Polyurethanpolyol (C) ist in den erfindungsgemäßen  
25 Dispersionen vorzugsweise in einer Menge von, jeweils bezogen auf eine erfindungsgemäße Dispersion, 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten. Dabei kann es als separate dispergierte Phase (C) neben den dimensionsstabilen Partikeln (A) vorliegen. Oder aber ein Teil des festen Polyurethanpolyols (C) liegt in  
30 den dimensionsstabilen Partikeln (A) und der andere Teil als separate

dispergierte Phase (C) vor. Vorzugsweise ist die gesamte Menge des festen Polyurethanpolyols (C) in den dimensionsstabilen Partikeln (A) enthalten.

5 Die weiteren wesentlichen Bestandteile der erfindungsgemäßen Dispersionen sind die festen und/oder hochviskosen, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabilen Partikel (A), wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 2, Absätze [0013] bis [0015], definiert sind.

10 Vorzugsweise sind sie in der erfindungsgemäßen Dispersion in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, und insbesondere 30 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße Dispersion, enthalten. Vorzugsweise 15 weisen sie die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 3, Absätze [0017] und [0018], beschriebenen Teilchengrößen sowie die auf Seite 3, Absatz [0019], angegebenen Lösemittelgehalte auf.

Die stoffliche Zusammensetzung der Partikel (A) kann sehr breit variieren  
20 und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Beispiele geeigneter stofflicher Zusammensetzungen sind aus den deutschen Patentanmeldungen

- DE 196 13 547 A 1, Spalte 1, Zeile 50, bis Spalte 3, Zeile 52;
- 25 - DE 198 41 842 A 1, Seite 3, Zeile 45, bis Seite 4, Zeile 44;
- DE 199 59 923 A 1, Seite 4, Zeile 37, bis Seite 10, Zeile 34, und Seite 11, Zeilen 10 bis 36; und

30

- DE 100 27 292 A 1, Seite 6, Abs. [056], bis Seite 12, Abs. [0099].

bekannt.

- 5 Die erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzten dimensionsstabilen Partikel (A) enthalten außer den vorstehend beschriebenen, üblichen und bekannten Bestandteilen auch noch mindestens ein, insbesondere ein, erfindungsgemäß zu verwendendes festes Polyurethan (C), vorzugsweise in einer Menge, dass der  
10 vorstehend beschriebene Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen an (C) resultiert.

Als kontinuierliche wässrige Phase (B) sind alle wässrigen Phasen geeignet, wie sie üblicherweise für die Herstellung von Pulverslurries  
15 verwendet werden. Beispiele geeigneter wässriger Phasen (B) werden in der deutschen Patentanmeldung DE 101 26 649 A 1, Seite 12, Abs. [0099], i. V. m. Seite 12, Abs. [0110], bis Seite 16, Abs. [0146]; oder der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 547 A 1, Spalte 3, Zeile 66, bis Spalte 4, Zeile 45, beschrieben. Insbesondere enthält die wässrige Phase  
20 (B) die in der deutschen Patentanmeldung DE 198 41 842 A 1, Seite 4, Zeile 45, bis Seite 5, Zeile 4, beschriebenen Verdicker, durch die das dort erläuterte strukturviskose Verhalten der erfindungsgemäßen Dispersionen eingestellt werden kann. Darüber hinaus kann die wässrige Phase (B) auch noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten, wie er beispielsweise  
25 in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 11, Abs. [0097], bis Seite 12, Abs. [0099], beschrieben wird.

Methodisch bietet die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen keine Besonderheiten, sondern kann mit Hilfe der üblichen und bekannten  
30 Verfahren des Standes der Technik erfolgen. Dabei werden die

vorstehend beschriebenen, dimensionsstabilen Partikel (A) in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) dispergiert, wobei man das feste Polyurethanpolyol (C) vorzugsweise mit dem oder den übrigen Bestandteil(en) der dimensionsstabilen Partikel (A) vermischt und die 5 resultierende Mischung in der wässrigen Phase (B) dispergiert.

- Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellt werden, indem aus den Bestandteilen der dimensionsstabilen Partikel (A) durch Extrusion und Vermahlen zunächst ein Pulverlack (A) hergestellt 10 wird, der in Wasser oder einer wässrigen Phase (B) nass vermahlen wird, wie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 196 13 547 A 1, DE 196 18 657 A 1, DE 198 14 471 A 1 oder DE 199 20 141 A 1 beschrieben wird.
- 15 Die erfindungsgemäßen Dispersionen können auch mit Hilfe des so genannten Sekundärdispersionsverfahrens hergestellt werden, bei dem die Bestandteile der Partikel (A) sowie Wasser in einem organischen Lösemittel emulgiert werden, wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert, wonach das organische Lösemittel hieraus entfernt wird, 20 wodurch sich die emulgierten Tröpfchen verfestigen, wie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 41 842 A 1, DE 100 01 442 A 1, DE 100 55 464 A 1, DE 101 35 997 A 1, DE 101 35 998 A 1 oder DE 101 35 999 A 1 beschrieben wird.
- 25 Außerdem können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe des so genannten Primärdispersionsverfahren hergestellt werden, bei dem olefinisch ungesättigte Monomere in einer Emulsion polymerisiert werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 59 923 A 1 beschrieben wird. Zusätzlich zu den dort beschriebenen

Bestandteilen, enthält die Emulsion erfindungsgemäß mindestens eines der vorstehend beschriebenen Polyurethanpolyole (C).

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe des  
5 so genannten Schmelzeemulgierverfahrens hergestellt werden, bei dem  
eine Schmelze der Bestandteile der Partikel (A) in eine  
Emulgierzvorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und  
Stabilisatoren gegeben wird und die erhaltene Emulsion abgekühlt und  
filtriert wird, wie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen  
10 DE 100 06 673 A 1, DE 101 26 649 A 1, DE 101 26 651 A 1 oder DE 101  
26 652 A 1 beschrieben wird.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Dispersionen nach dem  
Sekundärdispersionsverfahren hergestellt.

15 Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich hervorragend als  
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Dabei sind sie  
hervorragend für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von  
Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken  
20 und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen,  
mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container,  
Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs  
geeignet.

25 Bevorzugt werden sie als Beschichtungsstoffe, besonders bevorzugt als  
Pulverslurry-Klarlacke, eingesetzt. Insbesondere eignen sie sich zur  
Herstellung Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder  
effektgebenden Mehrschichtlackierungen insbesondere nach dem Nass-  
in-nass-Verfahren, wie dies beispielsweise in der deutschen

Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 13, Abs. [0109], bis Seite 14, Abs. [0118], beschrieben wird.

Wie die üblichen und bekannten Pulverslurries können auch die erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe üblicher und bekannter Spritzapplikationsverfahren auf die betreffenden Substrate appliziert werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 14, Absätze [0121] bis [0126], beschrieben wird.

10 Die jeweils angewandten Härtungsverfahren richten sich nach der stofflichen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Dispersionen und können beispielsweise, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 14, Abs. [0128], bis Seite 15, Abs. [0136], beschrieben, durchgeführt werden.

15

Bei allen Anwendungen liefern die applizierten erfindungsgemäßen Dispersionen nach ihrer Härtung Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, die auch bei hohen Schichtdicken keine Oberflächenstörungen, insbesondere keine Kocher, aufweisen, kein 20 Weißanlaufen nach der Belastung mit Feuchtigkeit mehr zeigen und eine hervorragende Chemikalienstabilität haben. Darüber hinaus können die Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen völlig problemlos überlackiert werden, was beispielsweise für die Autoreparaturlackierung von besonderer Bedeutung ist.

25

#### **Beispiele und Vergleichsversuche**

#### **Herstellbeispiel 1**

#### **30 Die Herstellung eines Lösungspolyacrylatharzes**

- 442,84 Teile Methylethlyketon (MEK) wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Zu der Vorlage wurden bei 80°C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter der Initiator, bestehend aus 47,6
- 5 Teilen TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 33,5 Teilen MEK, und die Monomerenmischung, bestehend aus 183,26 Teilen tert.-Butylacrylat, 71,4 Teilen n-Butylmethacrylat, 95,2 Teilen Cyclohexylmethacrylat, 121,38 Teilen Hydroxyethylmethacrylat und 4,76 Teilen Acrylsäure, zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde noch für weitere 1,5 h bei 80°C gehalten.
- 10 Anschließend wurden im Vakuum wurden bei 500 mbar ein Teil der flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung während 5 h abgezogen, bis der Festkörpergehalt bei 70 Gew.-% lag. Danach ließ man auf 50°C erkalten und trug die Harzlösung aus.
- 15 Die Harzlösung wies die folgenden Kennzahlen auf:
- Festkörper: 70,2% (1 h bei 130°C)
- Viskosität: 4,8 dPas (Platte-Kegel-Viskosimeter, bei 23°C; 55%-ige Lösung, mit Xylo verdünnt)
- 20 Säurezahl: 43,4 mg KOH/g Festharz

## Herstellbeispiel 2

- 25 Die Herstellung eines **blockierten cycloaliphatischen Polyisocyanats als Vernetzungsmittel**
- 837 Teile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und mit 0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat versetzt.
- 30 Sodann ließ man eine Lösung aus 168 Teilen Trimethylolpropan und 431

- Teilen Methylethylketon langsam zulaufen. Durch die exotherme Reaktion stieg die Temperatur an. Nachdem 80°C erreicht waren, wurde die Temperatur durch äußere Kühlung konstant gehalten, und der Zulauf wurde gegebenenfalls leicht gedrosselt. Nach Ende des Zulaufs hielt man
- 5 noch für ca. 1 Stunde auf dieser Temperatur, bis der Isocyanatgehalt des Festkörpers 15,7 % (bezogen auf NCO-Gruppen) erreicht hatte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 40°C gekühlt, und es wurde eine Lösung von 362 Teilen 3,5-Dimethylpyrazol in 155 Teilen Methylethylketon innerhalb 30 Minuten zugegeben. Nachdem das
- 10 Reaktionsgemisch sich durch die Exothermie auf 80°C erwärmt hatte, hielt man die Temperatur für 30 Minuten konstant, bis der NCO-Gehalt auf kleiner 0,1% abgesunken war. Sodann fügte man 47 Teile n-Butanol zu der Reaktionsmischung hinzu, hielt für weitere 30 Minuten bei 80°C und trug sie nach kurzer Kühlung aus.
- 15 Das Reaktionsprodukt wies einen Festkörpergehalt von 69,3% (1h bei 130°C) auf.

### **Herstellbeispiel 3**

- 20 **Die Herstellung eines blockierten aliphatischen Polyisocyanats als Vernetzungsmittel**

- 534 Teile Desmodur® N 3300 (handelsübliches Trimeres von
- 25 Hexamethylen-diisocyanat der Firma Bayer AG) und 200 Teile MEK wurden vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Anschließend gab man unter Kühlung 100 Teile 3,5-Dimethylpyrazol hinzu, wonach eine exotherme Reaktion eintrat. Nach dem Abklingen der Exothermie wurden unter Kühlung weitere 100 Teile 3,5-Dimethylpyrazol hinzugegeben. Nach dem
- 30 erneuten Abklingen der Exothermie wurden noch weitere 66 Teile 3,5

Dimethylpyrazol hinzugegeben. Anschließend wurde die Kühlung langsam gestoppt, worauf sich die Reaktionsmischung langsam auf 80°C erwärmte. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur gehalten, bis ihr Isocyanatgehalt auf < 0,1% gesunken war. Anschließend wurde das

5 Reaktionsprodukt abgekühlt und ausgetragen.

Das blockierte Polyisocyanat wies einen Festkörpergehalt von 80 Gew.-% (1 h bei 130°C) und eine Viskosität von 3,4 dPas (70%-ig in MEK; Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C) auf.

10

#### **Herstellbeispiele 4 bis 9**

##### **Die Herstellung der Polyurethandiole (C 1) bis (C 6)**

15 Die Polyurethandiole (C 1) (Herstellbeispiel 4) bis (C 6) (Herstellbeispiel 9) wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt.

Dicyclohexylmethandiisocyanat und mindestens ein Diol wurden unter Inertgas in dem gewünschten Molverhältnis in Methylethylketon gelöst, 20 sodass ein Festkörpergehalt der Lösung von 65 bis 70 Gew.-% resultierte. Es wurde Dibutylzinnndilaurat in einer Menge von 0,07 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde solange unter Röhren am Rückfluss erhitzt bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen unter die Nachweigrenze gesunken war. Die Tabelle 1 25 gibt einen Überblick über die eingesetzten Ausgangsprodukte und ihre Mengen.

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen wurden die festen Polyurethanpolyole (C 1) bis (C 6) isoliert. Die 30 Glasübergangstemperaturen wurden mit Hilfe der

Differentialthermoanalyse (DSC) bestimmt. Sie finden sich ebenfalls in der Tabelle 1.

**Tabelle 1: Die Herstellung der Polyurethanpolyole (C 1) bis (C 6)**  
5 **und ihre Glasübergangstemperaturen**

**Ausgangsprodukt Molverhältnisse**

<b>Herstellbeispiel/Polyurethanpolyol (C):</b>							
10		<b>4/C 1</b>	<b>5/C 2</b>	<b>6/C 3</b>	<b>7/C 4</b>	<b>8/C 5</b>	<b>9/C 6</b>
	H12-MDI	3	3	3	3	3	2
15	DEOD	4	3	2	1	-	-
	CHDM	-	1	2	3	-	3
	12-HSA	-	-	-	-	4	-
20	<b>Glasübergangs-</b>						
	<b>temperatur (°C)</b>	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>65</b>	<b>72</b>	<b>19</b>	<b>62</b>
25	H12-MDI	Dicyclohexylmethandiisocyanat;					
	DEOD	Diethyloctan-1,5-diol;					
	CHDM	Cyclohexyldimethanol;					
30							

12-HSA      12-Hydroxystearylalkohol

**Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsversuch V 1**

**5 Die Herstellung von Pulverklarlacken**

**Vergleichsversuch V 1:**

Der Vergleichsversuch V 1 wurde, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 40 223 A 1, Beispiel 1, Seite 8, Abs. [0103], bis Seite 9, Abs. 10 [0104], beschrieben, durchgeführt:

321,4 Teile der Bindemittellösung gemäß dem Herstellbeispiel 1, 57,9 Teile der Vernetzungsmittellösung gemäß Herstellbeispiel 2 (Basis: Isophorondiisocyanat) und 120,7 Teile der Vernetzungsmittelslösung 15 gemäß Herstellbeispiel 3 (Basis: Hexamethylendiisocyanat) wurden bei Raumtemperatur in einem offenen Rührgefäß 15 min lang unter Rühren vermischt. Man fügte sodann 7,2 Teile Cyagard® 1164 (UV-Absorber der Firma Cytec), 2,2 Teile Tinuvin® flüssig 123 (sterisch gehindertes Amin „HALS“ der Firma Ciba Geigy), 3 Teile N,N-Dimethylethanolamin 1,8 Teile 20 Benzoin und 0,6 Teile Dibutylzinndilaurat hinzu und röhrt für weitere 2 h bei Raumtemperatur. Sodann verdünnte man die Mischung mit 225,7 Teilen deionisiertem Wasser in kleinen Portionen. Nach einer Zwischenpause von 15 min. wurden weitere 260 Teile deionisiertes Wasser zugegeben. Es bildete sich eine Emulsion mit einem 25 theoretischen Festkörpergehalt von 37%.

Die Emulsion wurde mit 283 Teilen deionisiertem Wasser verdünnt, und es wurde am Rotationsverdampfer unter Vakuum die gleiche Menge eines Gemisches aus flüchtigen organischen Lösemitteln und Wasser

abgezogen bis der Festkörpergehalt wieder bei 37 Gew.-% lag (1 h bei 130°C), wodurch eine Slurry resultierte.

Zur Einstellung des gewünschten Viskositätsverhaltens wurden zu 1.000 Teilen der Slurry 22,6 Teile Acrysol® RM-8W (handelsüblicher Verdicker der Firma Rohm & Haas) und 6,5 Teile Viscalex® HV 30 (handelsüblicher Verdicker der Firma Allied Colloids) hinzu gegeben. Die resultierende Pulverklarlack-Slurry wies die folgenden Kennzahlen auf:

- 10 **Festkörper (1 h bei 130 °C): 36,6%**  
Partikelgröße: 6,4 µm (D.50; Laserbeugungsmessgerät der Firma Malvern)  
Viskositätsverhalten:  
1.920 mPas bei einer Scherrate von 10 s<sup>-1</sup>
- 15 **760 mPas bei einer Scherrate von 100 s<sup>-1</sup>**  
**230 mPas bei einer Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup>**

**Beispiele 1 bis 6:**

Für die Beispiele 1 bis 6 wurde der Vergleichsversuch V 1 wiederholt, mit dem Unterschied, dass bei jedem Beispiel 94,3 Gewichtsteile, entsprechend jeweils 20 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, jeweils eines der Polyurethanpolyole (C) zugesetzt wurden. Dabei wurde bei

- 25 - Beispiel 1 das Polyurethanpolyol (C 1) des Herstellbeispiels 4,  
- Beispiel 2 das Polyurethanpolyol (C 2) des Herstellbeispiels 5,  
- Beispiel 3 das Polyurethanpolyol (C 3) des Herstellbeispiels 6,
- 30 - Beispiel 4 das Polyurethanpolyol (C 4) des Herstellbeispiels 7,

- Beispiel 5 das Polyurethanpolyol (C 5) des Herstellbeispiels 8 und bei
- 5 - Beispiel 6 das Polyurethanpolyol (C 6) des Herstellbeispiels 9
- zugesetzt. Es wurden jeweils solche Mengen an Wasser und Verdickern zugesetzt, dass derselbe Festkörpergehalt, dieselbe Partikelgröße und dasselbe Viskositätsverhalten wie bei dem Pulverslurry-Klarlack des  
10 Vergleichsversuchs V 1 resultierten.

Die Pulverslurry-Klarlacke der Beispiele 1 bis 6 und des Vergleichsversuchs V 1 waren lagerstabil; gegebenenfalls anfallende geringfügige Mengen an Sedimenten konnten sehr leicht wieder  
15 aufgerührt werden. Außerdem ließen sie sich problemlos durch Spritzapplikation verarbeiten und trockneten auf den Substraten, ohne zu verfilmen, auf.

- Beispiele 7 bis 12 und Vergleichsversuch V 2
- 20 Die Herstellung von Klarlackierungen aus den Pulverslurry-Klarlacken der Beispiele 1 bis 6 und des Vergleichsversuchs V 1

Zur Applikation der Pulverslurry-Klarlacke wurde ein so genannter  
25 integrierter Aufbau vorbereitet. Dazu wurde auf mit handelsüblichem Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln mit einer Becherpistole zunächst eine Funktionsschicht (Ecoprime® Meteorgrau; BASF Coatings AG) appliziert. Nach 5-minütigem Ablüften bei Raumtemperatur wurde auf diese Schicht in gleicher Weise ein schwarzer  
30 Wasserbasislack der BASF Coatings AG appliziert und anschließend für 5

min bei 80°C vorgetrocknet. Nach Abkühlen der Tafeln wurden in gleicher Weise die Pulverslurry-Klarlacke appliziert. Hiernach ließ man die Tafeln zunächst 5 min ablüften und anschließend 15 min lang bei 40°C vortrocknen. Die Pulverslurry-Klarlackschichten trockneten pulverförmig 5 auf und verfilmten nicht. Dann wurden sie für 30 min bei 145°C eingearbeitet.

Dabei wurde bei

- 10 - Beispiel 7 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 1,
- Beispiel 8 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 2,
- Beispiel 9 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 3,
- 15 - Beispiel 10 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 4,
- Beispiel 11 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 5,
- 20 - Beispiel 12 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 6 und bei
  - Vergleichsversuch V 2 den Pulverslurry-Klarlack des Vergleichsversuchs V 1
- 25 eingesetzt.

Es resultierten Mehrschichtlackierungen in dem Farbton Schwarz. Die applizierten Nassschichten waren so gewählt, dass nach dem Einbrennen die Trockenschichtdicken für die Funktionsschicht und die Basislackierung

jeweils bei 15 µm lagen. Die Klarlackierungen hatten eine Schichtdicke von 44 bis 48 µm.

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Tests und die  
5 hierbei erhaltenen Ergebnisse.

**Tabelle 2: Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Klarlackierungen der Beispiele 7 bis 12 und des Vergleichsversuchs V 2**

	<b>Eigenschaften</b>	<b>Beispiele:</b>						<b>Vergl.</b>
		<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	
10	Glanz (20 °) <sup>a)</sup>	85	85	84	85	85	83	84
<b>Visuelle Beurteilung:</b>								
15	Aussehen <sup>b)</sup>	br.	br.	gl.	br	gl.	br.	gl.
	Verlauf (Note) <sup>c)</sup>	1	2	1	1	2	1	2
	Kocher <sup>d)</sup>	k.	k.	k.	k.	k.	k.	k.
20	Mudcracking <sup>e)</sup>	k.	k.	k.	k.	k.	k.	k.
Weißanlaufen im Heißwassertest <sup>e)</sup> k.								
25	<b>Chemikalien- Beständigkeit f)</b>							
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%-ig	55	54	56	55	54	56	50
30	Pankreatin	57	58	57	59	58	58	54
	Baumharz	48	48	47	48	48	48	43

Wasser	> 70	> 70	> 70	> 70	> 70	> 70	60
--------	------	------	------	------	------	------	----

a) Meßgerät, Hersteller Fa. Byk;

5

b) b. = brillant; gl. = glänzend;

c) Note 1 = sehr gut; Note 2 = gut;

10 d) k. = keine;

e) k. = kein;

f) Messung mittels Gradientenofen, Hersteller Fa. Byk. Der Zahlenwert gibt die untere Temperatur an, ab der auf der Klarlackierung aufgetragene Tropfen der entsprechenden Substanz sichtbare Spuren hinterlassen;

Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse untermauern, dass -  
 20 ausgehend von einem bereits sehr hohem Niveau - die Chemikalienbeständigkeit der Klarlackierungen des Standes der Technik weiter gesteigert werden konnte, ohne dass der optische Gesamteindruck und die Beständigkeit gegenüber Weißanlaufen vermindert wurden.

25

**Patentansprüche**

1. Strukturviskose, wässrige Dispersionen, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A), die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) dispergiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersionen mindestens ein festes Polyurethanpolyol (C) mit cycloaliphatischen Struktureinheiten und einer Glasübergangstemperatur > 15 °C enthalten.  
5
- 10 2. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) eine Glasübergangstemperatur > 30 °C hat.
- 15 3. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) ein Diol ist.
- 20 4. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) linear ist.
- 25 5. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die cycloaliphatischen Struktureinheiten sind Cycloalkandiyl-Reste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sind.
- 30 6. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Cycloalkandiyl-Reste aus der Gruppe, bestehend aus Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopantan-1,3-diyl,

- Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethylcyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethylcyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, ausgewählt sind.
- 5
7. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche  
10 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) im Wesentlichen oder völlig frei von aromatischen Struktureinheiten ist.
- 15 8. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche  
1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie das feste Polyurethanpolyol (C), bezogen auf den Festkörper einer Dispersion, in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% enthalten.
- 20 9. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche  
1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) in den dimensionsstabilen Partikeln (A) vorliegt.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung der strukturviskosen, wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 durch Dispergieren von festen und/oder hochviskosen, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabilen Partikeln (A) in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B), dadurch gekennzeichnet, dass man das feste Polyurethanpolyol (C) mit dem oder den übrigen Bestandteil(en) der dimensionsstabilen Partikel

(A) vermischt und die resultierende Mischung in der wässrigen Phase (B) dispergiert.

11. Verwendung der strukturviskosen, wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 und der mit Hilfe des Verfahrens gemäß Anspruch 10 hergestellten, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.  
5
- 10 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen dem Lackieren, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs dienen.  
15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP2004/052919

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08G18/08 C08G18/62 C08G18/80 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 40 223 A (BASF COATINGS) 7 March 2002 (2002-03-07) cited in the application page 2, line 39 – page 4, line 40; claims 1-19; examples	1,9-12
A	DE 198 41 842 A (BASF COATINGS) 30 March 2000 (2000-03-30) cited in the application page 3, line 3 – page 4, line 44; claims 1-14; examples	1
A	WO 02/38685 A (BASF COATINGS) 16 May 2002 (2002-05-16) page 3, line 24 – page 5, line 10; claims 1,7-10; examples	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2005

Date of mailing of the international search report

23/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International Application No  
PCT/EP2004/052919**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 981 653 A (WILMES ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) column 2, line 18 - column 5, line 8; claims 1,9 -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

■Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/052919

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 10040223	A 07-03-2002		DE 10040223 A1 AU 8769101 A 25-02-2002 BR 0113270 A 08-07-2003 CA 2418806 A1 10-02-2003 WO 0214440 A2 21-02-2002 EP 1311628 A2 21-05-2003 JP 2004522807 T 29-07-2004 MX PA03000640 A 06-06-2003 US 2003144413 A1 31-07-2003	07-03-2002
DE 19841842	A 30-03-2000		DE 19841842 A1 30-03-2000 BR 9913569 A 05-06-2001 WO 0015721 A1 23-03-2000 EP 1123355 A1 16-08-2001 JP 2002524648 T 06-08-2002 US 6624238 B1 23-09-2003	30-03-2000
WO 0238685	A 16-05-2002		DE 10055464 A1 29-05-2002 AU 2182502 A 21-05-2002 WO 0238685 A1 16-05-2002 EP 1332186 A1 06-08-2003 JP 2004514012 T 13-05-2004 US 2004030038 A1 12-02-2004	29-05-2002
US 5981653	A 09-11-1999		DE 19617086 A1 30-10-1997 AT 276293 T 15-10-2004 CA 2203868 A1 29-10-1997 CZ 9701285 A3 12-11-1997 DE 59711907 D1 21-10-2004 EP 0805171 A1 05-11-1997 JP 10060119 A 03-03-1998	30-10-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/052919

<b>A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08G18/08 C08G18/62 C08G18/80 C09D175/04				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09D				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) <b>EPO-Internal, WPI Data, PAJ</b>				
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
A	DE 100 40 223 A (BASF COATINGS) 7. März 2002 (2002-03-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 39 – Seite 4, Zeile 40; Ansprüche 1-19; Beispiele ----	1,9-12		
A	DE 198 41 842 A (BASF COATINGS) 30. März 2000 (2000-03-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 3 – Seite 4, Zeile 44; Ansprüche 1-14; Beispiele ----	1		
A	WO 02/38685 A (BASF COATINGS) 16. Mai 2002 (2002-05-16) Seite 3, Zeile 24 – Seite 5, Zeile 10; Ansprüche 1,7-10; Beispiele ----	1		
	-/--			
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendeadatum des Internationalen Recherchenberichts		
14. April 2005		23/05/2005		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/052919

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 981 653 A (WILMES ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) Spalte 2, Zeile 18 – Spalte 5, Zeile 8; Ansprüche 1,9 -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/052919
---

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10040223	A 07-03-2002	DE	10040223 A1	07-03-2002
		AU	8769101 A	25-02-2002
		BR	0113270 A	08-07-2003
		CA	2418806 A1	10-02-2003
		WO	0214440 A2	21-02-2002
		EP	1311628 A2	21-05-2003
		JP	2004522807 T	29-07-2004
		MX	PA03000640 A	06-06-2003
		US	2003144413 A1	31-07-2003
DE 19841842	A 30-03-2000	DE	19841842 A1	30-03-2000
		BR	9913569 A	05-06-2001
		WO	0015721 A1	23-03-2000
		EP	1123355 A1	16-08-2001
		JP	2002524648 T	06-08-2002
		US	6624238 B1	23-09-2003
WO 0238685	A 16-05-2002	DE	10055464 A1	29-05-2002
		AU	2182502 A	21-05-2002
		WO	0238685 A1	16-05-2002
		EP	1332186 A1	06-08-2003
		JP	2004514012 T	13-05-2004
		US	2004030038 A1	12-02-2004
US 5981653	A 09-11-1999	DE	19617086 A1	30-10-1997
		AT	276293 T	15-10-2004
		CA	2203868 A1	29-10-1997
		CZ	9701285 A3	12-11-1997
		DE	59711907 D1	21-10-2004
		EP	0805171 A1	05-11-1997
		JP	10060119 A	03-03-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**